

陶瓷膜预处理猪场沼液的工艺参数及效果研究

肖 华, 徐 杏, 周 昕, 朱晓明, 周卫东*

(浙江省农业科学院畜牧兽医研究所, 杭州 310021)

摘 要: 针对沼液中悬浮物含量高、重金属残留等问题, 该研究采用陶瓷膜进行预处理, 开展膜过滤工艺参数优化和污染物去除效果的试验。首先证明 7 种不同孔径陶瓷膜中 10~50 nm 超滤陶瓷膜通量较高, 再选择 20 nm 膜进行后续沼液温度、膜面流速和浓缩倍数等因素对陶瓷膜通量影响的研究。结果显示: 20 nm 陶瓷膜通量随温度升高呈指数型增长; 较适宜的膜面流速为 3.0 m/s, 对应的膜通量可达 175 L/(m²·h); 经济性较高的变频器运行频率范围为 40~45 Hz; 20 nm 陶瓷膜的极限浓缩倍数大于 10 倍, 优于 100 nm 膜。20 nm 陶瓷膜可完全去除沼液中浊度, 同时较好的保留溶解性有机质和氮磷钾等无机营养, 并对沼液中多种重金属具有良好的阻控效果, 综合考虑其生产工艺和使用成本, 20 nm 陶瓷膜有广阔的实际应用前景。

关键词: 沼液; 重金属; 陶瓷膜; 膜通量; 体积浓缩倍数

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.20.006

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-20-0042-07

肖华, 徐杏, 周昕, 等. 陶瓷膜预处理猪场沼液的工艺参数及效果研究[J]. 农业工程学报, 2020, 36(20): 42-48.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.20.006 <http://www.tcsae.org>

Xiao Hua, Xu Xing, Zhou Xin, et al. Technological parameters and effect of pretreatment of pig biogas slurry with ceramic membrane[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(20): 42-48. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.20.006 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

在中国现代畜禽养殖污染防治体系中, 厌氧发酵产沼气成为畜禽粪污资源化处理的主流方向, 生物质能得到利用的同时产生大量液态副产物——沼液。沼液含有多种营养成分^[1], 但中大型沼气工程沼液连续产生且产量大、含水量高, 导致其储存运输困难且难以及时有效消纳; 沼液是优质的有机液肥^[2], 但沼液中含有大量悬浮颗粒物, 使其作为液肥在水肥一体化喷滴灌的应用受到阻碍; 沼液中残留的重金属^[3]使其长期还田利用存在生态环境安全风险。Bian 等^[3]对江苏常州某猪粪发酵沼液采样分析, 结果表明重金属 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 的浓度分别为 3.4~3.9、1.2~2.9、0.04~0.13、2.8~5.3、1.7~3.0、22.3~28.4、0.3~0.5、0.4~0.5 和 3.2~5.3 mg/L, 其中 Pb、Cr、Zn 和 As 的浓度与中国农田灌溉水质标准(GB 5084—2005)相比分别超标 19、35、12 和 5 倍。针对沼液资源化利用过程中存在的上述问题, 膜浓缩技术提供了可能的解决方案。关于沼液膜浓缩技术的研究^[4-6], 大部分工艺采用微滤、超滤作为后续纳滤、反渗透的预处理单元, 主要对沼液中颗粒态、悬浮态及胶体态组分进行截留。Ruan 等^[6]采用聚砜材质的中空纤维超滤膜(截留分子量 6 000 Da)作为反渗透膜浓缩沼液

的预处理, 结果表明经超滤处理后沼液的氨氮、COD_{Cr}、TP、电导率等指标分别下降了 5.8%、20.9%、11.73%、12.1%, 在过滤初期超滤膜通量 7.3 L/(m²·h)快速下降, 而后缓慢降低至 5.8 L/(m²·h)。Zhan 等^[7]采用 PVDF 中空纤维超滤膜(10~100 nm)预处理猪场厌氧发酵沼液, 在 3 Bar 操作压力下超滤出水稳定通量为 9.8 L/(m²·h), SS 去除率超过 95%。相较于有机聚合物膜材料, 无机陶瓷膜具有化学稳定性好、抗微生物污染能力强、分离效率高等优点^[8-9], 在工业废水处理与资源回收^[10-11]等领域已得到广泛的应用, 关于陶瓷膜在沼液处理领域的研究正逐渐受到关注。Zacharof 等^[12]采用膜孔径 200 nm 的陶瓷微滤膜处理牛粪与秸秆混合发酵沼液, 陶瓷膜通量高达 140 L/(m²·h), TS 去除率为 20.75%, 粗颗粒物(13.97~21.17 μm)去除率为 48.58%。陶瓷膜由于其优良的过滤性能及抗污染特性, 也被应用于去除和回收水相中的重金属, 而关于陶瓷膜用于阻控沼液中重金属的研究未见相关报道。Déon 等^[13]采用陶瓷膜(截留分子量 8 000 Da)去除水相中的类金属 Se(IV)和 Se(VI), 结果表明陶瓷膜对 Se 具有很高的截留效率, 溶液 pH 值对截留效率具有重要影响, 聚合物壳聚糖的加入促进了陶瓷膜对 Se 的截留。武延坤等^[14]采用新型陶瓷膜短流程工艺处理重金属废水, 研究表明, pH 值为 9.5 时短流程工艺对重金属的去除效果较好, 在最佳运行参数条件下, 陶瓷膜(60 nm)过滤后出水中的 Cr³⁺、Cu²⁺和 Ni²⁺质量浓度上限值分别低于 0.28、0.13 和 0.1 mg/L。陶瓷膜的截留性能与陶瓷膜孔径密切相关, 因此陶瓷膜孔径一定程度上决定了过滤后的出水水质。陶瓷膜过滤的运行成本与单位能耗下的膜通量呈负相关, 膜通量除与沼液进水水质有关

收稿日期: 2020-05-10 修订日期: 2020-10-03

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31802110); 浙江省农业科学院 2019 年度青年人才培养项目(10102000319CC2301G/005/030)

作者简介: 肖华, 博士, 副研究员, 研究方向为农业废弃物处理和资源化利用。Email: xh022982@163.com。

*通信作者: 周卫东, 博士, 研究员, 主要从事畜牧环境工程方面研究。

Email: zhouwd@mail.zaas.ac.cn。

外，还受膜孔径、膜面流速、温度、体积浓缩倍数等诸多工艺参数的影响。基于此，本研究的目的是探讨陶瓷膜过滤预处理沼液的可行性，以期提高运行效率、降低能耗，为末端膜浓缩提供优化的预处理技术和工艺参数。主要包括确定不同孔径陶瓷膜的运行效果，优化膜面流速等关键参数，并考察陶瓷膜对重金属离子的阻控效率。

1 材料与方法

1.1 试验沼液

试验沼液来自浙江省诸暨市某规模化养猪场，该场养殖污水采用全混合厌氧发酵工艺进行处理。沼液排出后进入多级沉淀池（500 m³），经过自然重力沉淀后，上清液作为陶瓷膜进水，其主要理化性质见表 1。

表 1 陶瓷膜进水水质

Table 1 Physicochemical properties of CM feed

| 样品 Sample | pH 值 pH value | 浊度 Turbidity /(NTU) | 电导率 Conductivity /(ms·cm ⁻¹) | COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹) | 氨氮 Ammonia nitrogen/ (mg·L ⁻¹) | 总磷 Total phosphorus /(mg·L ⁻¹) |
|--|------------------|---------------------------|--|--|---|---|
| 陶瓷膜进水 Ceramic membrane (CM) feed | 8.61 | 1 125 | 16.1 | 3 949 | 2 460 | 44.14 |

1.2 试验设计

本试验选用 10、20、50、100、200、500、1 000 nm 7 种孔径陶瓷膜进行试验，考察陶瓷膜在不同温度（15、20、25、30、35、40 ℃）、膜面流速（2.0、2.3、2.7、3.0、3.6 m/s）、变频器频率（30、35、40、45、50 Hz）、体积浓缩倍数（0~10 倍）下设备的膜通量和运行情况，及对沼液浊度、COD_{Cr}、氮磷等无机营养盐的去除效果和对多种重金属的阻控效能。

1.3 试验装置

试验用陶瓷膜过滤装置和工艺流程见图 1。循环罐体积为 50 L，沼液通过循环泵（流量 $Q=3$ m³/h，扬程 $H=53$ m）进行供料和增压操作，运行压力可通过膜前调压阀手动调节，料液温度通过冷却水进行控制。陶瓷膜为一段式设计，陶瓷膜（图 1）的规格均为 CRM 3019 系列，单只陶瓷膜面积 0.12 m²，长度 500 mm，膜材质为三氧化二铝（上海科琅膜科技有限公司提供）。陶瓷膜爆破压力为 1.0 MPa，运行压力范围为 0~0.4 MPa，运行温度低于 100 ℃。在膜前、膜后分别安装压力表，用于膜间压力监测。设备配有 PLC 控制箱可以实现自动控制，并对运行时间、压力、温度等在线监测。

1.4 数据采集与分析方法

1.4.1 数据采集与检测

陶瓷膜设备配备压力、温度、流量监测装置。本试验所测的膜通量均为拟稳定通量，即膜过滤过程中膜通量不再衰减即处于拟稳定状态时的渗透通量，所有样品均待达到拟稳定通量之后开始取样。为评价陶瓷膜对沼液的处理效果，将采集每批试验进水和透过液样品（如图 1），每个样品取样量为 50 mL，4 ℃冰箱进行冷藏。水质主要检测指标有 pH、电导率、浊度、COD_{Cr}、氨氮、

TP 和重金属等。pH 值和电导率分别采用 pH 计（PHS 3E，雷磁，中国）和电导率仪测定（DDS 307A，雷磁，中国），浊度采用浊度仪测定（ZS 186，雷磁，中国），COD_{Cr} 和氨氮分别采用重铬酸钾法（DR 6000，哈希，美国）和纳氏试剂分光光度法（HJ 535—2009）测定，重金属采用电感耦合等离子体发射光谱法（HJ 776—2015）测定，TP 采用钼酸盐分光光度法（GB/T 11893—1989）测定。

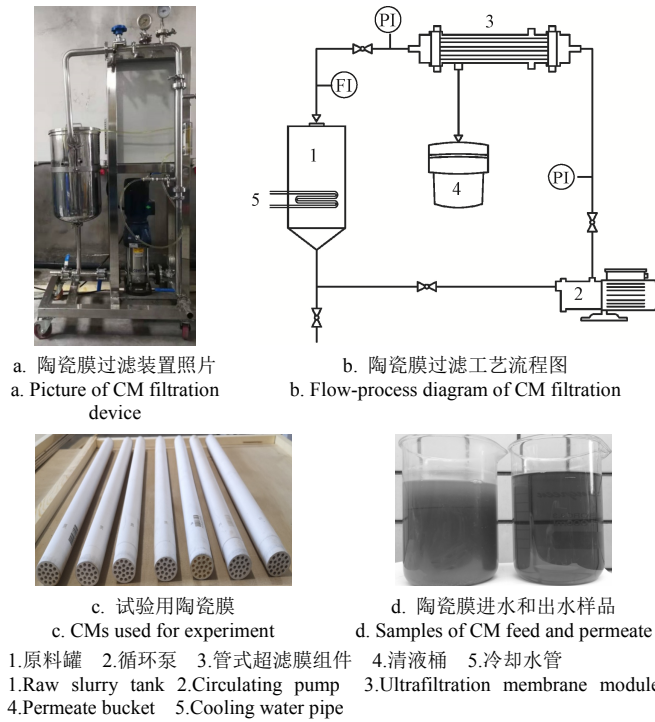


图 1 试验用膜元件、装置、工艺流程及进、出水样品

Fig.1 Membrane and device used for experiment, flow-process diagram, inlet and outlet sample

1.4.2 数据计算与分析

试验数据采用 Excel（Microsoft 2010）进行数据记录、计算，数据图也采用 Excel（Microsoft 2010）进行绘制。体积浓缩倍数（Volume Reduction Factor, VRF）、COD_{Cr} 去除率分别反映循环罐中液体体积的变化和沼液中 COD_{Cr} 的去除情况。其计算公式如下

$$VRF = \frac{V_i}{V_r} \quad (1)$$

式中 VRF 为沼液体积浓缩倍数； V_i 、 V_r 分别表示初始、最终循环罐液体体积，m³。

$$R = \frac{c_i \cdot c_p}{c_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中 R 为去除率，%； c_i 为陶瓷膜进水 COD_{Cr} 质量浓度，mg/L； c_p 为透过液 COD_{Cr} 质量浓度，mg/L，其他物质去除率均采用相同的计算方法。

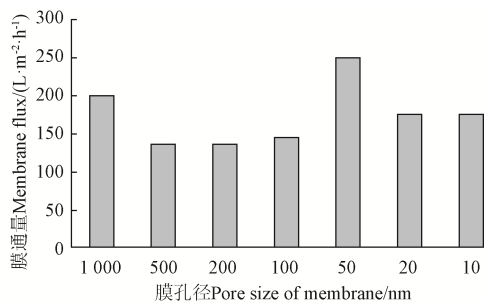
2 结果与讨论

2.1 膜通量的影响因素研究

2.1.1 不同孔径膜的膜通量

膜孔径是影响膜通量的主要因素之一，膜孔径的选择需要根据试验结果进行确定。从图 2 可知，随着陶瓷

膜孔径的逐渐变小, 陶瓷膜通量经历了先降低后升高而后再降低的趋势。当陶瓷膜孔径为 1 000 nm 时, 膜通量为 200 L/(m²·h); 随着膜孔径缩小至 500 和 200 nm 时, 膜通量均降低至 135 L/(m²·h); 而当膜孔径继续缩小至 100 nm 时, 膜通量略微上升至 145 L/(m²·h), 由此说明 500 和 200 nm 孔径陶瓷膜的膜污染较严重, 即该沼液中粒径分布在 200~500 nm 范围的成分含量较高, 极易造成 500 和 200 nm 孔径陶瓷膜堵塞。膜孔径继续缩小至 50 nm 时, 膜通量大幅上升至所有膜中的最高值 250 L/(m²·h), 继续缩小膜孔径至 20 和 10 nm 时, 膜通量均降低至 175 L/(m²·h)。陶瓷膜过滤沼液采用错流过滤方式, 造成膜堵塞的原因主要包括膜表面污染和膜孔污染, 与膜表面污染相比, 膜孔堵塞造成的污染对膜通量降低是更严重的^[15]。对于 500 和 200 nm 这 2 种孔径较大的膜, 由于该沼液中污染物颗粒的尺寸可能更接近于 200~500 nm, 在膜污染过程中膜孔堵塞优先发生, 导致膜通量较低^[16-17]。相反, 10~50 nm 的膜孔径相对较小, 在膜污染过程中滤饼层形成的膜表面污染优先于膜孔污染^[18], 即污染物颗粒进入膜孔发生堵塞的可能性较小。七种膜中孔径较小的 20 和 10 nm 膜, 几乎能够截留沼液中所有颗粒较大的污染物, 这些污染物随着系统运行时间的延长积累在膜表面, 导致滤饼层逐渐增厚进而造成相对较重的浓差极化, 使得这 2 种膜的通量小于 50 nm 膜。由图 2 可见, 相对于大孔径 (100~500 nm) 微滤陶瓷膜来说, 小孔径 (10~50 nm) 超滤陶瓷膜透过性能更优, 说明该沼液中粒径分布在 50 nm 左右及以下的成分含量相对较低, 膜污染程度较轻。Waeger 等^[19]采用陶瓷微滤膜 (200 nm)、陶瓷超滤膜 (50 和 20 nm) 处理沼液, 也发现尽管超滤膜孔径较小, 但微滤相较于超滤更易发生膜孔堵塞, 微滤膜通量比超滤低 30%, 这与本文的结果基本一致。



注: 温度 20 ℃、操作压力 0.2 MPa、膜面流速 3.0 m·s⁻¹。

Notes: Temperature is 20 ℃; operation pressure is 0.2 MPa; membrane surface velocity is 3.0 m·s⁻¹.

图 2 不同孔径膜对应的膜通量

Fig.2 Membrane flux corresponding to different pore size CMs

从透过液水质和去除重金属角度来说, 理论上陶瓷膜孔径越小透过液水质越好, 重金属截留率也越高。但考虑到陶瓷膜在实际沼液处理工程中的应用, 与较为常用的 20~50 nm 陶瓷膜相比, 国内 10 nm 及以下孔径陶瓷膜产品成本更高。因此综合上述因素, 后续选择 10~50 nm 范围内的 20 nm 孔径超滤陶瓷膜进行重点研究。

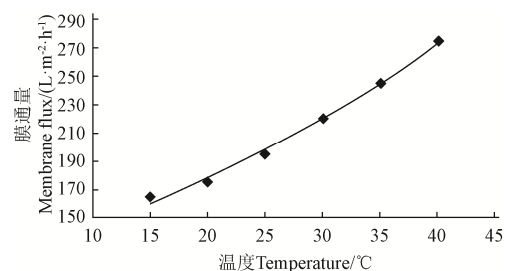
2.1.2 温度对膜通量的影响

料液温度对膜通量也会产生影响。如图 3 所示, 随

着温度逐渐上升, 陶瓷膜通量也逐渐升高。料液温度为 15 ℃时, 膜通量为 165 L/(m²·h); 当料液温度升高至 40 ℃时, 膜通量则增大至 275 L/(m²·h)。将温度和膜通量的数据进行拟合, 见公式 (3), 发现其符合升指数模型, 两者之间具有显著相关性, 相关系数 $R^2=0.992$ 。根据公式 (3) 进行计算可知: 温度每升高 1 ℃, 膜通量增加约 2.1%。温度升高, 则料液的黏度降低, 传质系数增大, 其扩散渗透性能增强, 因此膜通量升高^[20]; 另一方面, 温度升高促进膜表面污染物向料液主体的扩散, 从而减轻膜污染, 提高膜通量^[21]。

$$J=117.17e^{0.021T}, R^2=0.992 \quad (3)$$

式中 J 为膜通量, L/(m²·h); T 为温度, ℃。



注: 膜孔径 20 nm、操作压力 0.2 MPa、膜面流速 3.0 m·s⁻¹。

Notes: Ceramic membrane pore size is 20 nm; operation pressure is 0.2 MPa; membrane surface velocity is 3.0 m·s⁻¹.

图 3 温度对膜通量的影响

Fig.3 Membrane flux change with variety of operating temperature

2.1.3 膜面流速对膜通量的影响

膜面流速是影响管式膜分离性能和工艺设计条件的重要因素, 因为膜面流速直接影响管式膜的通量、耐污染性能和系统能耗。本研究中通过调控循环流量实现对膜面流速的调节 (膜面流速与循环流量的对应关系见表 2), 考察了膜面流速对膜通量的影响, 结果如图 4 所示。膜面流速为 2.0 m/s 时, 膜通量为 37 L/(m²·h); 当膜面流速增加至 3.5 m/s 时, 膜通量增大至 194 L/(m²·h)。将膜面流速和膜通量的数据进行拟合, 见公式 (4), 发现其符合二次多项式模型 (抛物线模型), 两者之间具有显著相关性, 相关系数 $R^2=0.999$ 。随着膜面流速的增加, 膜通量也逐渐增大, 但增加幅度不断减小。随着膜面流速的增加, 膜表面流体产生的剪切力增大, 污染物难以在膜表面附着富集而被错流料液带走, 凝胶层阻力降低, 膜污染减轻^[22]。同时, 较高的膜面流速强化膜的传质作用, 降低了边界层厚度及边界层阻力, 因此膜通量增加。但是膜面流速的增加是以能耗的增加为代价的^[23], 因此膜面流速的选定要充分考虑到膜通量和运行能耗的关系。若一味追求高的膜面流速, 将会显著地增大能耗。鉴于此, 本试验中较适宜的膜面流速为 3.0 m/s, 在此条件下稳定膜通量为 175 L/(m²·h)。

$$J=-67.5v^2+472.1v-632.1, R^2=0.999 \quad (4)$$

式中 J 为膜通量, L/(m²·h); v 为膜面流速, m/s。

2.1.4 能耗对膜通量的影响

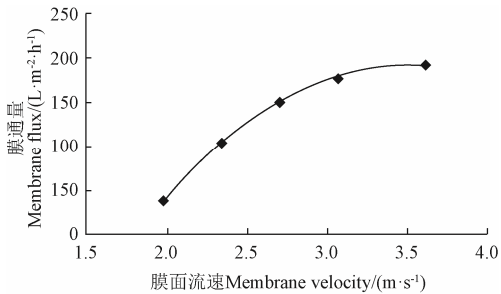
$$J_p=-0.954f^2+84.25f-1576, R^2=0.992 \quad (5)$$

式中 J_p 为单位能耗的膜通量, L/(m²·h·kW); f 为频率, Hz。

表 2 不同循环流量对应的膜面流速
Table 2 Membrane surface velocity corresponding to circulation flow rate

| 项目 Item | 循环流量 Circulation flow rate/(m ³ ·h ⁻¹) | | | | |
|--|--|------|------|------|------|
| | 1.72 | 1.98 | 2.32 | 2.58 | 3.09 |
| 膜面流速 Membrane surface velocity/(m·s ⁻¹) | 2.0 | 2.3 | 2.7 | 3.0 | 3.6 |

注：膜孔径 20 nm、操作压力 0.2 MPa、温度 20 ℃。
Notes: Ceramic membrane pore size is 20 nm; operation pressure is 0.2 MPa; temperature is 20 ℃.



注：膜孔径 20 nm、操作压力 0.2 MPa、温度 20 ℃。
Notes: Ceramic membrane pore size is 20 nm; operation pressure is 0.2 MPa; temperature is 20 ℃.

图 4 膜面流速对膜通量的影响
Fig.4 Membrane flux change with variety of membrane surface velocity

由图 4 可知，为提高陶瓷膜的运行通量，需提高膜处理的膜面流速，而膜面流速的升高需以提高运行能耗为代价。为降低陶瓷膜处理的运行成本，需要考察不同运行功率下的膜通量，结果见表 3。由表 3 可见，随着变频器频率的提高，运行功率也相应升高，同时膜通量也随着增大。将频率和单位能耗的膜通量进行拟合，见公式（5），发现其符合二次多项式模型（抛物线模型），两者之间具有显著相关性，相关系数 $R^2=0.992$ 。随着能耗的逐步增加，单位能耗的膜通量经历了先增大而后降低的趋势。能耗为 420 W 时，单位能耗每千瓦的膜通量为 88.5 L/(m²·h)；当能耗增加至 650 W 时，单位能耗的膜通量增大至最大值 275.5 L/(m²·h)；而当能耗继续增加至 760 W 时，单位能耗的膜通量反而降低至 255.3 L/(m²·h)。因此当变频器频率在 40~45 Hz 范围内运行时，即能耗在 570~650 W 范围时，单位能耗的膜通量相对更高，即陶瓷膜在该条件下的运行成本最低，经济性最佳。

表 3 不同频率运行条件下的膜通量
Table 3 Membrane flux change with variety of operating frequency

| 项目 Item | 频率 Frequency /Hz | | | | |
|--|------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| 功率 Power /W | 418 | 494 | 570 | 646 | 760 |
| 膜通量 Membrane flux/(L·m ⁻² ·h ⁻¹) | 37 | 105 | 152 | 178 | 194 |
| 单位能耗的膜通量 Membrane flux per unit/(L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·kW ⁻¹) | 88.5 | 212.6 | 266.7 | 275.5 | 255.3 |

注：膜孔径 20 nm、操作压力 0.2 MPa、温度 20 ℃。
Notes: Ceramic membrane pore size is 20 nm; operation pressure is 0.2 MPa; temperature is 20 ℃.

2.1.5 体积浓缩倍数对膜通量的影响

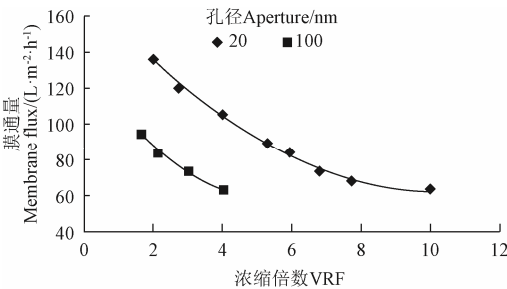
在实际应用中膜处理往往要求达到较高的浓缩倍

数，对于处理量较大的沼液，高浓缩倍数能够大幅减小后期浓缩液体量，提高透过液的回收率，因此考察了体积浓缩倍数对膜通量的影响。由图 5 可知，随着浓缩倍数的增加，膜通量的变化呈现先急速下降后缓慢衰减的趋势。对于 20 nm 陶瓷膜，当浓缩倍数为 2 倍时，膜通量为 136.7 L/(m²·h)；当浓缩倍数增大至 4 倍时，膜通量降为 105.2 L/(m²·h)；浓缩倍数继续增大直至 10 倍时，膜通量降低至 63.1 L/(m²·h)。对于 100 nm 陶瓷膜，当浓缩倍数为 1.6 倍时，膜通量为 94.7 L/(m²·h)；当浓缩倍数增大至 3 倍时，膜通量降为 73.6 L/(m²·h)；浓缩倍数继续增大直至 4 倍时，膜通量降低至 63.1 L/(m²·h)。将两个不同孔径膜的膜通量和浓缩倍数的数据进行拟合，分别见公式（6）和（7），发现均符合二次多项式模型（抛物线模型）。根据公式计算可知，100 nm 和 20 nm 孔径膜的极限浓缩倍数（当膜通量降至最低时对应的体积浓缩倍数）分别为 5.33 倍和 10.22 倍，其各自对应的最低膜通量分别为 58.8 L/(m²·h)和 62.6 L/(m²·h)。实际应用中，根据极限浓缩倍数及其对应的最低膜通量可优选合适孔径的陶瓷膜，如图 5 所示，20 nm 陶瓷膜的极限浓缩倍数及其最低膜通量均高于 100 nm 膜，因此 20 nm 膜更适合用于该沼液的预处理。在相同温度下浓缩倍数越高，膜通量越小，主要因为浓缩倍数增加导致膜面污染物浓度增加，进而导致膜面阻力增大，膜通量下降^[24]。总体上两个不同孔径膜的通量变化趋势基本相同，表明膜运行相对稳定。

$J_{100}=2.576\ 8r^2-27.479r+132.01,\ R^2=0.995\quad (6)$

$J_{20}=1.0758r^2-21.995r+174.96,\ R^2=0.997\quad (7)$

式中 J_{100} 和 J_{20} 分别为 100 nm 和 20 nm 膜通量, L/(m²·h); r 为浓缩倍数。



注：操作压力 0.2 MPa、膜面流速 3.0 m·s⁻¹、温度 20 ℃。
Notes: Operation pressure is 0.2 MPa; membrane surface velocity is 3.0 m·s⁻¹; temperature is 20 ℃.

图 5 体积浓缩倍数对膜通量的影响
Fig.5 Variations of membrane flux with different VRF

2.2 陶瓷膜对浊度、COD_{Cr}、氨氮的去除情况

根据 2.1.1 中关于膜通量的试验结果可将 7 种陶瓷膜分成 3 类，分别为 1 000 nm 的大孔径微滤陶瓷膜、100~500 nm 的中孔径微滤陶瓷膜和 10~50 nm 的小孔径超滤陶瓷膜。因此后续分别选择 3 类中各 1 种陶瓷膜进行污染物去除效果的试验，即 20、100、1 000 nm 陶瓷膜分别代表 7 种陶瓷膜中的小孔径超滤、中孔径微滤和大孔径微滤膜。采用浊度、COD_{Cr} 的去除率可用于反映悬浮物、胶体物质去除效果^[25]。从表 4 中可以计算出，20、100、

1 000 nm 陶瓷膜对浊度的去除率分别为 99.77%、83.91%、81.87%。从处理效果上看, 20 nm 出水浊度小于 5 NTU (如图 1d 所示, 进水浑浊, 出水澄清), 去除率达到 99% 以上, 能够满足后续膜浓缩的要求。20、100、1 000 nm 陶瓷膜对 COD_{Cr} 的去除率分别为 15.97%、13.12%、3.19%, 前两者无显著差异。该试验中陶瓷膜对 COD_{Cr} 去除率低的原因是该沼液中 COD_{Cr} 多为溶解性有机质所表现, 而陶瓷膜对可溶性物质的去除率较低。由此可见, 20 nm 陶瓷膜对沼液中悬浮颗粒物截留效果较好, 但对溶解性污染物的去除效率较低。

表 4 陶瓷膜过滤前后沼液浊度、 COD_{Cr} 和氨氮浓度
Table 4 Removal efficiency of turbidity, COD, and ammonia nitrogen by CM filtration

| 样品 Samples | 沼液原液 Raw digested slurry | 1 000 nm 膜透 过液 Permeate by 1 000 nm CM filtration | 100 nm 膜透 过液 Permeate by 100 nm CM filtration | 20 nm 膜透 过液 Permeate by 20 nm CM filtration |
|---|-----------------------------|---|---|---|
| 浊度 Turbidity/ (NTU) | 1 125 | 204 | 181 | 2.6 |
| $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 3 949 | 3 823 | 3 431 | 3 318 |
| 氨氮 Ammonia nitrogen/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 2 460 | 2 456 | 2 450 | 2 438 |

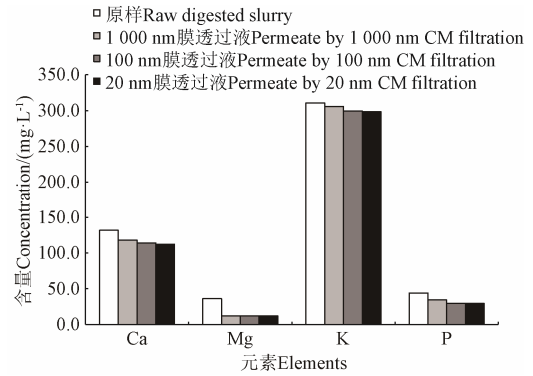
注: 操作压力 0.2 MPa、膜面流速 $3.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、温度 20°C 。
Notes: Operation pressure is 0.2 MPa; membrane surface velocity is $3.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; temperature is 20°C .

20、100、1 000 nm 陶瓷膜对沼液中氨氮几乎无截留作用, Pieters 等^[26]采用 100 nm 微滤陶瓷膜预处理母猪沼液, 氨氮截留率也小于 5%, 陶瓷膜对氨氮去除效率低的原因与氮素在沼液中的存在形式有关。沼液中氮素主要以氨氮形式存在^[27], 氨氮则以游离氨或铵盐的形态存在于液相中, 而陶瓷膜的孔径远大于分子态氨或离子态铵, 因此无法截留氨氮。

2.3 陶瓷膜对无机营养盐的去除

沼液中除含有大量有机质和氨氮营养以外, 还含有丰富的钙、镁、钾、磷等无机营养盐^[1]。从图 6 中可以看出, 陶瓷膜对沼液中钙、镁、钾、磷等具有不同程度的去除效果, 膜孔径越小, 去除率相对越高, 但总体差异不显著。20 nm 陶瓷膜对钙、镁、钾、磷的去除效率分别为 14.7%、66.3%、3.9%、32.9%, 除镁盐以外, 对其他元素去除率较低。Pieters 等^[26]采用 100 nm 微滤陶瓷膜预处理母猪沼液, 对钾的截留率小于 10%, 对磷的截留率约 30%, 与本文的研究结果相似。Beaudette 等^[28]的研究显示, 沼液中磷在不同粒径颗粒中的含量不同, 约 50% 的磷存在于 $0.45 \sim 10 \mu\text{m}$ 的颗粒中, 因此陶瓷膜在去除颗粒物质的同时也对部分磷进行了截留。由此推测被去除的其它无机营养盐大都附着在颗粒物中, 而透过的营养盐则以离子形式存在于沼液中。

陶瓷膜对上述几种物质的截留效果, 符合膜浓缩对预处理的要求, 即去除悬浮物和胶体, 并尽量保留沼液中的营养物质, 为后续膜浓缩提供稳定可靠的进水。实现对溶解性有机质、氮磷钾等营养盐的浓缩则需要通过后续纳滤、反渗透等更精密的膜分离技术。



注: 操作压力 0.2 MPa、膜面流速 $3.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、温度 20°C , 下同。
Notes: Operation pressure is 0.2 MPa; membrane surface velocity is $3.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; temperature is 20°C , same as below.

图 6 陶瓷膜过滤前后沼液中钙、镁、钾、磷的含量变化
Fig.6 Effect of CM filtration on content of Ca, Mg, K and P in biogas slurry

2.4 陶瓷膜对重金属的阻控效果

沼液中除含有大量有机质及氮磷钾等作物生长必需的营养以外, 还含有多种微量重金属^[3]。作为沼液农田利用的风险因子之一, 重金属的存在成为沼液还田的一大瓶颈^[29], 因此本试验考察了陶瓷膜对沼液中多种重金属的阻控效能。如图 7 所示, 3 种不同孔径的陶瓷膜对沼液中多种重金属 (除 Cr 以外) 均具有较好的阻控效果, 其中 20 nm 陶瓷膜的阻控效果最佳。20 nm 陶瓷膜对沼液中 Cu、Zn、Pb、Fe、Mn 的阻控效率分别为 96.0%、95.5%、100%、86.5%、76.0%。这也从侧面反映以上 5 种重金属元素在沼液中大部分以非溶解态存在。与之相反的是, Cr 元素在沼液中主要以溶解态阴离子形式存在, 因此陶瓷膜对重金属 Cr 的去除效率较低。陈丽珠等^[30]采用陶瓷膜过滤研究对水中重金属的去除, 结果表明 200 和 50 nm 陶瓷膜均能有效去除重金属 Pb, 平均去除率大于 90%, 对 Cr 的去除效果差, 仅为 5%, 这些结果均与本文研究结果一致。

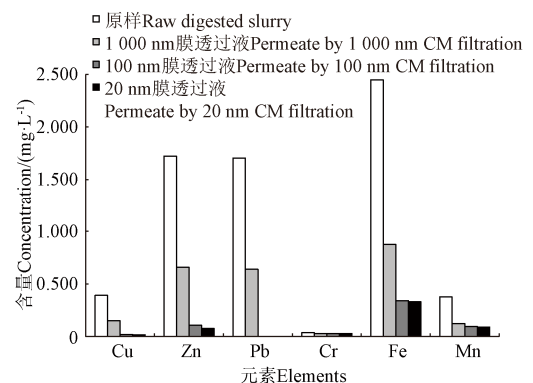


图 7 陶瓷膜过滤前后沼液中重金属的含量变化
Fig.7 Effect of CM filtration on content of heavy metals in biogas slurry

3 结 论

针对试验沼液的水质状况, 综合膜通量、透过液水质和对重金属去除的要求, 并考虑陶瓷膜的运行成本, 对 20 nm 孔径陶瓷膜预处理该沼液进行重点研究。结论如下:

1) 20 nm 陶瓷膜通量随温度呈指数型增长, 温度每升高 1 °C, 膜通量约增大 2.1%; 较适宜的膜面流速为 3.0 m/s, 对应的膜通量可达 175 L/(m²·h); 经济性较高的变频器运行频率范围为 40~45 Hz; 随着浓缩倍数的不断升高, 膜通量逐渐降低, 20 nm 孔径陶瓷膜的极限浓缩倍数大于 10 倍, 优于 100 nm 膜。

2) 20 nm 孔径陶瓷膜可完全去除沼液中 SS, 同时较好的保留溶解性有机质和氮磷钾等无机营养盐, 并对沼液中 Cu、Zn、Pb、Fe、Mn 等多种重金属具有良好的阻控效果。

3) 综上所述, 20 nm 陶瓷膜的膜通量较高、可达到较高的体积浓缩倍数、透过液浊度更低且能较好保留溶解性营养物质、重金属阻控效果良好, 适合用于对该沼液进行预处理。

[参 考 文 献]

- [1] Möller K, Müller T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2012, 12(3): 242-257.
- [2] 吴树彪, 崔畅, 张笑千, 等. 农田施用沼液增产提质效应及水土环境影响[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(8): 118-125. Wu Shubiao, Cui Chang, Zhang Xiaoqian, et al. Effect of biogas slurry on yield increase, quality improvement, water and soil environment[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(8): 118-125. (in Chinese with English abstract)
- [3] Bian B, Lv L, Yang D, et al. Migration of heavy metals in vegetable farmlands amended with biogas slurry in the Taihu Basin, China[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 71: 380-383.
- [4] Zhou Z Z, Chen L H, Wu Q G, et al. The valorization of biogas slurry with a pilot dual stage reverse osmosis membrane process[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 142: 133-142.
- [5] Zheng T X, Qiu Z L, Dai Q Z, et al. Study of biogas slurry concentrated by reverse osmosis system: Characteristics, optimization, and mechanism[J]. *Water Environment Research*, 2019, 91: 1447-1454.
- [6] Ruan H M, Yang Z R, Lin J Y, et al. Biogas slurry concentration hybrid membrane process: Pilot-testing and RO membrane cleaning[J]. *Desalination*, 2015, 368: 171-180.
- [7] Zhan Y H, Dong H M, Yin F B, et al. The combined process of paper filtration and ultrafiltration for the pretreatment of the biogas slurry from swine manure[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(1894): 1-12.
- [8] Lee S J, Kim J H. Differential natural organic matter fouling of ceramic versus polymeric ultrafiltration membranes[J]. *Water Research*, 2014, 48: 43-51.
- [9] Lee S J, Dilaver M, Park P K, et al. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 432: 97-105.
- [10] Thibault Y, Mcevoy J G, Mortazavi S, et al. Characterization of fouling processes in ceramic membranes used for the recovery and recycle of oil sands produced water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 307-320.
- [11] Ma X, Chen P L, Zhou M, et al. Tight ultrafiltration ceramic membrane for separation of dyes and mixed salts (both NaCl/Na₂SO₄) in textile wastewater treatment[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(24): 7070-7079.
- [12] Zacharof M P, Lovitt R W. The filtration characteristics of anaerobic digester effluents employing cross flow ceramic membrane microfiltration for nutrient recovery[J]. *Desalination*, 2014, 341: 27-37.
- [13] Déon S, Deher J, Lam B, et al. Remediation of solutions containing oxyanions of selenium by ultrafiltration: Study of rejection performances with and without chitosan addition[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(37): 10461-10471.
- [14] 武延坤, 刘欢, 朱佳, 等. 陶瓷膜短流程工艺处理重金属废水的中试研究[J]. *水处理技术*, 2015, 41(8): 92-95. Wu Yankun, Liu Huan, Zhu Jia, et al. Pilot test of the treatment of heavy metal wastewater by a short flow ceramic membrane process[J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(8): 92-95. (in Chinese with English abstract)
- [15] 黄霞, 文湘华. 膜法水处理工艺膜污染机理与控制技术[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [16] Konieczny K, Kwiecinska A, Gworek B. The recovery of water from slurry produced in high density livestock farming with the use of membrane processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(3): 490-498.
- [17] Zhang W X, Ding L H, Grimi N, et al. Application of UF-RDM (Ultrafiltration Rotating Disk Membrane) module for separation and concentration of leaf protein from alfalfa juice: Optimization of operation conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 175: 365-375.
- [18] Barredo-Damas S, Alcaina-Miranda M I, Iborra-Clar M I, et al. Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192(2): 211-218.
- [19] Waeger F, Delhay T, Fuchs W. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents[J]. *Separation & Purification Technology*, 2010, 73(2): 271-278.
- [20] Kim H G, Park C, Yang J, et al. Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions[J]. *Desalination*, 2007, 202(1): 150-155.
- [21] 曾坚贤, 郑立锋, 叶红齐, 等. 陶瓷膜净化溶剂油的试验研究[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(3): 488-492. Zeng Jianxian, Zheng Lifeng, Ye Hongqi, et al. Studies on purification of solvent naphtha with ceramic membrane[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2010, 10(3): 488-492. (in Chinese with English abstract)
- [22] 刘国强, 王铎, 王立国, 等. 膜技术处理含油废水的研究[J]. *膜科学与技术*, 2007, 27(1): 68-72. Liu Guoqiang, Wang Duo, Wang Liguang, et al. Membrane technologies applied to oily wastewater treatment[J]. *Membrane Science and Technology*, 2007, 27(1): 68-72. (in Chinese with English abstract)
- [23] Na Y, Zhao X Z, Wei H X. Ceramic membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of desulfurization wastewater[J]. *Desalination*, 2013, 319: 92-98.
- [24] 曾坚贤, 郑立锋, 刘俊峰. 柑桔汁陶瓷膜微滤澄清和污染

- 阻力试验[J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 353-358.
- Zeng Jianxian, Zheng Lifeng, Liu Junfeng. Experiments on clarification of orange juice and fouling resistances by using ceramic microfiltration membrane[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(1): 353-358. (in Chinese with English abstract)
- [25] Han Z Y, Wang L, Duan L, et al. The electrocoagulation pretreatment of biogas digestion slurry from swine farm prior to nanofiltration concentration[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 156: 817-826.
- [26] Pieters J G, Neukermans G G J, Colanbeen M B A. Farm-scale membrane filtration of sow slurry[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1999, 73: 403-409.
- [27] Yang A Q, Zhang G M, Yang G, et al. Denitrification of aging biogas slurry from livestock farm by photosynthetic bacteria[J]. Bioresource Technology, 2017, 232: 408-411.
- [28] Beaudette V, Massé D I, Masse L, et al. Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure[J]. Transactions of the ASAE, 2005, 48(48): 1943-1949.
- [29] Nkoa R. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2014, 34: 473-492.
- [30] 陈丽珠, 吴启龙, 巢猛, 等. 陶瓷膜对水中重金属去除的研究[J]. 城镇供水, 2014(4): 75-77.

Technological parameters and effect of pretreatment of pig biogas slurry with ceramic membrane

Xiao Hua, Xu Xing, Zhou Xin, Zhu Xiaoming, Zhou Weidong^{*}

(The Institute of Animal Husbandry and Veterinary Science, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Biogas slurry is the liquid part of anaerobic fermentation of excrements from breeding industries. It is rich in organic matters, nitrogen, phosphorus, potassium, and other nutrients. However, biogas slurry is an environmental pollution source if it is discharged without proper treatment. To recover the nutrients and remove Suspended Solids (SS) and trace heavy metals in the biogas slurry, a membrane filtration system was designed in this work. Herein, Ceramic Membrane (CM) was applied for pretreatment because of its large membrane flux, strong anti-pollution ability and high chemical stability features. The key parameters that affect the performance of the membrane filtration system, such as membrane pore size, biogas slurry temperature, membrane surface velocity and Volume Reduction Factor (VRF), were investigated. The effects of pretreatment were studied via analyzing the membrane flux, Chemical Oxygen Demand (COD), turbidity, ammonia nitrogen, and the content of heavy metals under different conditions. The results showed that the membrane flux could reach 250 L/(m²·h) for 50 nm CM, which was 75 L/(m²·h) higher than that of 20 nm CM. However, in order to achieve high permeate water quality and heavy metal removal efficiency, ultrafiltration by 20 nm pore size CM was selected for pretreatment. The membrane flux increased from 165 to 275 L/(m²·h) upon increasing liquid temperature from 15 to 40 °C. With the increase of membrane surface velocity, the membrane flux increased gradually, but the increasing rate decreased. The membrane flux could reach 175 L/(m²·h) under the membrane surface velocity of 3.0 m/s. When the concentration rate increased, the membrane fluxes showed a downward trend of first fast and then slow. The maximum VRF of 20 nm pore CM could reach above 10, and the corresponding membrane flux was 62.6 L/(m²·h). The pretreatment of biogas slurry by CM filtration had the optimal economy, when the frequency converter operated in the range of 40-45 Hz. The removal efficiency of turbidity by 20, 100 and 1 000 nm pore CMs was 99.77%, 83.91% and 81.87%, respectively. And there was no significant difference on the COD removal between 20 nm and 100 nm, which was 15.97% and 13.12%, respectively. There was almost no retention of ammonia nitrogen for all CMs. The removal rate of Ca, Mg, K, P by 20 nm CM was 14.7%, 66.3%, 3.9% and 32.9% respectively. The retention rate of Cu, Zn, Pb, Fe and Mn in biogas slurry by 20 nm CM was 96.0%, 95.5%, 100%, 86.5% and 76.0%, respectively. However the removal efficiency of Cr was quite low owing to its anionic state in biogas slurry. To draw a conclusion, pretreatment of biogas slurry by ultrafiltration using 20 nm CM could effectively remove SS and heavy metals, and retain majority of the dissolved organic and inorganic nutrients in biogas slurry. After pretreatment by ultrafiltration, nanofiltration(NF) or reverse osmosis(RO) could be used to concentrate the dissolved nutrients including organic matters, nitrogen, phosphorus, and potassium. This study provides a useful reference for the harmless treatment and resource utilization of swine wastewater and biogas slurry. It is anticipated that membrane concentrate system could render versatile applications for biogas slurry.

Keywords: biogas slurry; heavy metal; ceramic membrane; membrane flux; volume reduction factor (VRF)